

На правах рукописи

ИСЛАМОВ Альберт Фагилевич

**Минералого-геохимические особенности и условия формирования
ископаемых углей Республики Татарстан**

Специальность 25.00.06 – Литология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Казань – 2012

Работа выполнена на кафедре региональной геологии и полезных ископаемых Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук
Хасанов Ринат Радикович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Япаскурт Олег Васильевич

доктор геолого-минералогических наук,
профессор Бахтин Анатолий Иосифович

Ведущая организация: ВНИГРИуголь, Ростов-на-Дону

Защита состоится 14 марта в 14.30 часов на заседании диссертационного совета
Д 212.081.09 при Казанском федеральном университете по адресу: г. Казань,
ул. Кремлевская, д. 4/5, Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, ауд. 211

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского федерального университета.

Ваш отзыв на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская 18, Казанский (Приволжский) федеральный университет, служба аттестации научных кадров. Факс: (843) 238-76-01.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

А.А. Галеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ископаемые угли представляют большой интерес как многофункциональное сырье, обладающее огромными ресурсами. В России площадь, занятая угленосными отложениями, достигает 20 % территории. Общие ресурсы углей в мире в настоящее время оцениваются примерно в 15 трлн. т, что составляет более 80 % всех мировых ресурсов ископаемых топлив. В пределах Республики Татарстан (Камский угольный бассейн) ресурсы и запасы углей составляют около 3,5 млрд тонн, что в условиях региона, вступившего в позднюю стадию нефтеразработки, представляет интерес как потенциальный энергоноситель будущего развития. Нередко ископаемые угли характеризуются повышенными концентрациями многих редких и ценных металлов, присутствующих в углях в виде рассеянных элементов (РЭ). Это качество заметно влияет на характер потребления угля в мировой экономике. Большое значение придается концентрациям группы редкоземельных элементов (РЗЭ), все более востребованным современной экономикой. Для определения направлений использования углей (топливно-энергетическое, технологическое, комплексное металлоорганическое сырье и др.) особый интерес вызывают формы нахождения в них рассеянных элементов. Их многообразие связано с разнообразием соединений химических элементов, поступающих в бассейн осадконакопления, а также сложностью факторов, отвечающих за их концентрацию в составе органоминеральной матрицы биолитов. Угли Камского бассейна обладают значительными ресурсами, однако, их минералого-геохимические особенности слабо изучены до настоящего времени.

Объекты исследования и фактический материал. Основным объектом исследования являются ископаемые угли раннекаменноугольного (визейский век) и биармийского (казанский век) возраста Республики Татарстан (РТ).

Работа базируется на материалах поискового и нефтепоискового бурения осадочного чехла Татарстана. Автором изучены образцы ископаемого угля 13 залежей визейского возраста и 7 углепроявлений казанского возраста. Визейские залежи ископаемого угля: Беляковская (скв. 947), Сунчелеевская (скв. 1074, 1075), Красно-Ярская (скв. 258), Южно-Нурлатская (скв. 4116, 4142), Мокшинская (скв. 310), Черемшанская (скв. 2156), Восточно-Пановская (скв. 905), Дроздовская (скв. 936), Маевская (скв. 5875), Егоркинская (скв. 8059), Кукморская (скв. 20010), площадь Ивинская (скв. 4021). Образцы углей пермского возраста отбирались из естественных выходов на дневную поверхность пластов угля около сс. Лубяны на Вятке, Голюшурма, дд. Татарский Ахтиал, Сентяк, Рыбная Слобода, а также гг. Набережные-Челны и Елабуга.

Методы исследования и методика работ. Изучение вещественного состава угольных образцов можно разделить на две составляющие - исследование минерального состава и геохимических особенностей. Для изучения минерального состава применялись растровая электронная микроскопия (РЭМ) с приставкой для рентгеновского микроанализа, оптико-микроскопический, рентгенографический методы. Анализы выполнялись в лабораториях Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета. Неорганическое вещество в составе углей представлено частицами, размерность которых не позволяет их четко диагностировать при помощи традиционных оптико-микроскопических методов. Высокой информативностью исследования минеральных фаз в составе углей обладает растровая электронная микроскопия в сочетании с микроанализом. Геохимические особенности образцов биолитов исследовались при помощи спектральных методов анализа вещества, атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализов с применением индуктивно связанной плазмы (ICP MS). Для обработки спектральных данных использованы методы математической статистики: корреляционный и факторный анализ (программа Statistica 6).

Цель работы. Изучение минералого-геохимических особенностей и условий формирования углей визейского и казанского возраста на территории Республики Татарстан.

Основные задачи исследования. 1. Анализ химического и минерального состава неорганического вещества углей. 2. Анализ геохимических особенностей органического веще-

ства углей. 3. Исследование концентраций и закономерностей распределения в веществе углей РЭ. 4. Выяснение форм нахождения и условий концентрации РЭ в исследуемых образцах. 5. Исследование ультрадисперсной составляющей углей при помощи электронного микроскопа с возможностями микроанализа. 6. Оценка возможности комплексного использования углей с учетом концентраций РЭ.

Научная новизна:

1. Впервые проведено исследование визейских и казанских углей методом электронной микроскопии и выявлены новые ультрадисперсные минеральные фазы акцессорных минералов.

2. Впервые в составе углей установлены основные минеральные фазы элементов группы редких земель и выявлены условия их локализации.

3. В казанских углях впервые обнаружены выделения ископаемых смол, подтверждающие, что основными растениями-углеобразователями в это время были разновидности хвойных сортов (кордаиты).

4. В казанских углях впервые обнаружены остатки фоссилизированных фораминифер и чешуя рыб, указывающие на специфические условия формирования торфяников и кратковременное проникновение в них морских вод.

Практическая значимость:

1. Выявленные минералого-геохимические особенности углей позволяют расширить спектр возможных направлений их использования.

2. Установление значительных концентраций рассеянных элементов позволяет рассмотреть вопрос о возможности комплексного использования минерального сырья.

3. Реконструкция условий осадконакопления позволяет уточнить направления поисков осадочных полезных ископаемых, ассоциирующих с углями.

Защищаемые положения:

1. Минеральный состав и геохимические особенности неорганического вещества визейских углей обусловлены преобладанием среди окружающих пород карбонатных отложений, характеризующихся низким содержанием обломочной компоненты и специфическим химизмом подземных вод. В составе минерального вещества присутствуют устойчивые в экзогенных условиях акцессорные минералы (магнетит, рутил, ильменит, циркон и др.), среди аутигенных минералов установлены субмикроскопические минеральные фазы, содержащие редкоземельные элементы.

2. Минеральный состав и геохимические особенности неорганического вещества казанских углей отражают состав окружающих их терригенных отложений перми, сложенных продуктами разрушения магматических пород древнего Урала и отлагавшихся преимущественно в условиях аридного литогенеза (красноцветы уфимского яруса и белебеевской свиты). В составе минерального вещества присутствует широкий спектр обломочных минералов магматогенного происхождения, часто встречаются аутигенные формы гипса и галита - типичных минералов красноцветной формации.

3. Торфонакопление в казанском веке происходило в сложной ландшафтно-географической обстановке в условиях заболоченных низменных прибрежно-морских равнин под большим влиянием морского бассейна. В веществе углей встречаются чешуя рыб и высокой степени сохранности раковины фораминифер, что указывает на кратковременное проникновение морских вод в торфяник.

Апробация работы и публикации. Основные положения работы докладывались на конференциях и совещаниях российского уровня: Вторая Всероссийская конференция, посвященная 175-летию со дня рождения Н.А. Головкинского «Верхний палеозой России: стратиграфия и фациальный анализ» (Казань, 2009); XII Всероссийское угольное совещание «Инновационные направления изучения, оценки и эффективного использования минерально-сырьевой базы твердых горючих ископаемых» (Ростов-на-Дону, 2010); XI Всероссийское литологическое совещание «Концептуальные проблемы литологических исследований в России» (Казань, 2011). Материалы работы также докладывались на конференции молодых ученых: Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства,

методы исследования» (Миасс, 2009); Основные положения работы неоднократно докладывались на итоговых научных конференциях КФУ (2008-2011). По теме работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций. Работа поддержана молодежным грантом АН РТ (2010).

Личный вклад автора. Проведен сбор и анализ образцов углей с применением различных аналитических методов. Тонкодисперсное вещество углей изучалось при помощи электронной микроскопии с возможностями рентгеновского микроанализа. Интерпретация геохимических данных проводилась на основе статистической обработки аналитических данных. Оценены основные факторы, влияющие на привнос и концентрацию РЭ в угленосных формациях.

Достоверность результатов работы. Достоверность полученных результатов определяется их воспроизводимостью, применением современных методов исследования вещества, использованием математических методов обработки результатов анализа, а также значительным объемом изученного материала.

Работа выполнена на кафедре региональной геологии и полезных ископаемых Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Объем работы составляет 136 страниц, содержит 78 рисунков и 15 таблиц. Список литературы включает 118 наименований.

Благодарности. Автор благодарен научному руководителю, заведующему кафедрой региональной геологии и полезных ископаемых Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, д.г.-м.н., Р.Р. Хасанову и всем сотрудникам геологического факультета за интерес к работе. Особую признательность заслуживают А.А. Галеев, Е.Н. Нуждин, Е.Н. Дусманов, Р.Х. Сунгатуллин, Г.М. Сунгатулина, А.И. Бахтин, И.Н. Пеньков, В.П. Морозов, Г.А. Крибари, Э.А. Королев, А.Н. Кольчугин, Д.К. Нурғалиев.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИЗУЧЕННОСТЬ И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ УГЛЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ ТАТАРСТАНА

Объектом настоящего исследования являются угли на территории Республики Татарстан. Большой вклад в изучение углей визейского и казанского ярусов внесли А.П. Блудоров, А.В. Шишкин, Г.Н. Шубаков, В.А. Котлуков, В.Г. Заикина, Н.И. Кононенко, Н.И. Бондаренко, И.А. Ларочкина, Ш.З. Гафуров, Р.Р. Хасанов и многие другие. Наибольшие ресурсы углей связаны с каменноугольным (визейский век) и пермским (казанский век) этапами углеобразования. Изученные угли существенно различаются по составу и распространенности.

История углеобразования и условия локализации залежей угля. Угленосные отложения нижнего отдела каменноугольной системы занимают огромные площади на Восточно-Европейской платформе. На территории Татарстана угленосные осадки распространены в зонах сочленения Южно-Татарского свода и Северо-Татарского свода с прилегающими депрессиями, отражая область древнего морского побережья. Всего на территории РТ известно 95 визейских угольных залежей. Образование визейских угленосных отложений происходило в условиях определенного сочетания геодинамических и климатических факторов. По палеомагнитным данным и палеогеографическим реконструкциям (Буров, 2003, Егоров, 2002, Хасанов, 2006) рассматриваемый участок земной коры находился в раннекаменноугольное время в увлажненной приэкваториальной зоне и представлял собой пассивную океаническую окраину с мелководными заливами и низменными прибрежными равнинами. Участками суши являлись относительно небольшие выходы карбонатных пород турнейского яруса над структурами Южно- (ЮТС) и Северо-Татарского (СТС) сводов. На прибрежной

территории в результате эрозионных и карстовых процессов (Ларочкина, 1995) на поверхности турнейских отложений образовались понижения рельефа (эрозионно-карстовые врезы), в которые шел снос терригенного материала. Колебания уровня моря приводили к подъему грунтовых вод, заполнению водой и заболачиванию понижений. В условиях озёрно-болотных водоемов преобладали застойные обстановки, благоприятные для формирования углей. Повышенная трещиноватость карбонатных пород в зонах вертикальных тектонических движений блоков кристаллического фундамента определила более густое распределение эрозионно-карстовых врезов на восточном борту Мелекесской впадины, а также западном, северо-западном и северном склоне ЮТС. В состав визейской угленосной толщи входят елховский, радаевский и бобриковский горизонты представленные преимущественно песчаниками и алевролитами с подчиненными прослоями углистых аргиллитов, углисто-глинистых сланцев и углей. Низкая степень метаморфизма визейских углей указывает на слабое преобразование исходного вещества торфяников, участками по марочному составу они принадлежат к категории 3Б (находятся на границе бурого и каменного углей). Следовательно, на территории Татарстана, преобразование растительного вещества в ископаемый уголь проходило в относительно спокойных и длительных по времени условиях.

Состав и технологические свойства углей. Угли визейского возраста по своему природному типу относятся к гумусовым, по марочному составу они каменные (марка Д), участками бурые (3Б), зольность 15-26%, содержание серы 1,49-10,22% (часто 3,0-4,5%). В визейских углях преобладают четыре основных литотипа: матовый дюреновый, полуматовый кларено-дюреновый, полублестящий дюрено-клареновый и блестящий клареновый (Блудоров, 1964). По классификации И.Э. Вальц они соответствуют фюзинитолитоидолитам, гелито-фюзинито-микстогумолитам и липоидо-фюзинито-гелититам. Минеральное вещество представлено каолинитом, кварцем, альбитом, кальцитом, гипсом, мусковитом, пиритом и др. Карбонатные породы турнейского яруса являлись основным источником минерального вещества углей. В химическом составе неорганического вещества визейских углей преобладают оксиды кремния и алюминия (в среднем 48,90 % и 39,73 % соответственно). Глубина залегания пластов составляет 880 – 1440 м при мощности пластов от 1,0-35,9м.

Пермские угленосные формации залегают полосой северо-западного простирания, захватывая примерно южную половину Удмуртии, восточную часть Татарстана, западную Башкирию и неширокую полосу на севере Самарской области (Блудоров, 1964). Изученные углепроявления на территории Татарстана сосредоточены в долине реки Кама. Пермское углеобразование происходило в своеобразных условиях, которые существенно отличаются от раннекаменноугольных. Характерной особенностью пермских угленосных формаций является широкое развитие в обрамлении углей красноцветных отложений аридного литогенеза, представленных молассовым комплексом (продукты разрушения Уральских гор). С началом биармийской эпохи, продолжающееся поднятие Урала способствовало продвижению обломочного материала на запад в сторону равнины. В это время восточная часть ВЕП в связи с субдукцией испытала погружение, которое в раннеказанское время привело к проникновению с севера неглубокого моря. Морем оказались покрыты обширные территории, в том числе и Волго-Уральский регион. По восточной окраине казанского моря образовалась заболоченная низина, где в результате местного увлажнения произрастала древесная растительность, а в условиях болот шло формирование углей. Угленосная формация включает до 4-6 угольных пластов мощностью 0,1 – 1,75 м. В разрезе угли представлены линзовидными, быстро выклинивающимися телами, которые часто замещаются глинами.

Угли казанского возраста гумусовые, по марочному составу бурые (1Б), средне-высокосернистые (до 4%) с зольностью 40-48%. Неизмененные угли залегают на глубинах свыше 15 метров. В зоне гипергенеза они изменены и преобразованы в углистые породы с зольностью до 80%. Среди пермских углей выделяются типы: кларен, смешанные дюрено-кларен, кларено-дюрен и дюрено-фюзен (Блудоров, 1964). Основным минеральным веществом является глинистая масса смешанного иллит-монтмориллонитового состава с высокой долей терригенных минералов и сульфидов железа. В химическом составе золы пермских

углей преобладающим компонентом является кремнезем (60,41%) и высока доля оксидов железа (4,68%). В приконтактных участках угольных пластов наблюдается повышение концентраций ряда рассеянных элементов (Pb, Ge, Cu, Ag, Mo, Cr и Ni). В целом геохимическая специализация пермских углей определяется триадой Ge - Cu - Ag (Khassanov, Gafurov, 1997). Угленосная формация включает до 4-6 угольных пластов, мощностью 0,1-1,75 м. В разрезе угли представлены линзовидными телами, которые часто замещаются глинами.

Геохимические особенности и металлоносность углей. Впервые специализированное изучение рассеянных элементов в палеозойских углях Татарстана произведено в Казанском университете Р.Р. Хасановым (1995-2006 гг). В результате выявлены основные закономерности распределения и концентрации рассеянных элементов. В настоящее время остаются недостаточно исследованными формы нахождения этих элементов в веществе углей. Минеральное вещество углей имеет большое значение для оценки качества углей и разработки технологий их использования, а также является носителем информации генетического характера. Объективная сложность его изучения обусловлена наличием субмикроскопической составляющей. Основной формой нахождения редких элементов (РЭ) в составе ископаемых углей являются минеральные фазы пелитовой размерности. В исследованных углях встречаются минеральные зерна размерностью 50-0,1 мкм. Размерность минеральных частиц неорганического вещества углей часто не позволяет их четко диагностировать с помощью традиционных оптико-микроскопических методов, поэтому высокая информативность исследования может быть обеспечена применением растрового электронного микроскопа в сочетании с микрозондовыми исследованиями.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение вещественного состава углей включало исследование их минеральных и геохимических особенностей. Минералогические исследования проводились при помощи электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектрометрией, оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. Литогеохимические исследования углей и углистых пород производилось при помощи спектральных методов анализа с последующей обработкой результатов методами математической статистики.

1. Для электронно-микроскопических исследований подготовлено 65 образцов визейских, 20 образцов казанских углей. По ним получено: электронно-микроскопических снимков: визейские угли – более 500, казанские угли – более 100. На энергодисперсионном спектрометре проведено анализов: визейские угли – более 250, казанские угли – более 70.

2. Методы оптической микроскопии включали в себя исследование прозрачных шлифов в проходящем и полированных образцов в отраженном свете. Были изучены рудные включения в углях по 31 шлифу по визейским и 8 шлифам по казанским углям. Для оптико-микроскопических исследований использовался микроскоп Axio Imager.M2.3.

3. Рентгенофазовый анализ использовался для точной диагностики минерального состава неорганической части углей, представленной тонкодисперсной массой. Для характеристики минералогии визейских и казанских углей была проведена подготовка 10 проб, включающая в себя растворение вещества углей и выделение тяжелых минеральных фаз. Рентгенографические исследования производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 на кафедре минералогии и петрографии ИГиНГТ. Для исследования структуры медьсодержащих сульфидов был использован метод ЯКР – один из радиоспектроскопических методов исследования локальной электронной структуры и внутренней динамики в твердых телах, в частности, минералах.

4. Особенности химического состава неорганического вещества углей исследовались при помощи ряда методов. Для определения общих тенденций распределения рассеянных элементов использованы данные атомно-эмиссионного спектрального анализа, более 500 анализов. Группа редкоземельных элементов определялась при помощи ICP (MS) -

спектрометрии (анализ с применением индуктивно связанной плазмы). Всего в обработку были включены результаты 47 определений ICP (MS) – спектрометрии.

5. Анализ геохимических данных проводился при помощи методов математической статистики (программа Statistica 6). Статистическая обработка данных химического анализа включала сравнение средних содержаний рассеянных элементов в татарстанских углях с их мировыми аналогами, выявление корреляционных связей и основных факторов, отвечающих за концентрацию РЭ в ископаемых углях.

3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕЙ

Известно, что содержание и закономерности распределения рассеянных элементов в углях находятся в тесной зависимости от первично-осадочных факторов формирования и характера минерального питания торфяных болот (Кизильштейн, 1983; Клер, 1988; Юдович, 1985, 2002, 2006; Середин, 2001, 2004 и др.). Планомерно работы по изучению распределения РЭ в углях Татарстана стали вестись с 90-х гг. прошлого столетия. За это время были установлены общие закономерности концентрации химических элементов и основные вызывающие их факторы. По данным (Хасанов, 2006), содержание РЭ в визейских углях в целом соответствует среднему содержанию в углях месторождений России и стран СНГ. Исследование редкоземельных элементов выявило их высокие концентрации и показало их чрезвычайно неравномерное распределение в латеральном и вертикальном направлениях.

Угли визейского возраста. Угли визейского возраста относятся преимущественно к паралическому типу. Основным фактором, определяющим вещественный (химический и минеральный) состав неорганического вещества в них является литологический состав породных комплексов, окружающих палеоторфяники. В обрамлении торфяников преобладали карбонатные породы турнейского яруса, которые были основным источником минерального вещества для формирующейся визейской терригенной толщи. К главным минералам пород визейской угленосной толщи относятся кварц, полевые шпаты, кальцит, гипс, мусковит, пирит, в глинистом веществе преобладает каолинит. Среди рудных и акцессорных минералов встречаются рутил, ильменит, циркон, сфалерит, марказит и галенит и др. Частицы этих минералов составляли минеральное питание торфяников и в конечном итоге определили фоновые концентрации рассеянных элементов в углях. Содержание рассеянных элементов в углях существенно зависит от состава органического вещества, изучение которого в визейских углях проводилось при помощи масс-спектрометрии. По результатам интерпретации результатов исследования были получены следующие данные. Основным источником органического вещества углей является высшая растительность, однако в составе исходного ОВ вещества присутствует доля бактериальной некромы и/или фитопланктон. Отсутствие диастеранов указывает на формирование органического вещества в окружении карбонатных отложений. Параметры катагенетической зрелости соответствуют $R_o - 0,47-0,5$ (между каменным и бурым углем).

Для выявления закономерностей распределения рассеянных элементов, связи с фазовым составом минерального вещества и выяснения вопросов генезиса было произведен анализ геохимических данным методами математической статистики. Для удобства статистический анализ проводился отдельно для различных групп рассеянных элементов. Изучение основной массы рассеянных элементов основано на данных стандартного спектрального атомно-эмиссионного анализа (26 элементов). В ходе статистической обработки выделена группа индикаторных элементов (12 элементов), которые характеризуются наибольшей вариативностью распределения и максимально отражают геохимические и генетические особенности углей - P, Ti, Zr, Y, Yb, Mn, Cu, Pb, Ba, Ni, Mo, Zn. В связи с особенностями геохимического поведения и спецификой аналитического определения отдельно рассмотрена группа РЗЭ, а также Th и Se.

Значения средних содержаний рассеянных элементов в образцах углей визейского возраста (Южно-Нурлатская и Сунчелевская залежи) приведены в таблице 1, там же - среднее

содержание РЭ по 4 залежам Татарстана и средние мировые значения для каменных углей (Юдович, 1985).

При статистической обработке данных химического анализа была построена матрица корреляционных отношений РЭ в визейских углях. Высокими значениями корреляционных связей обладают Р, Ti, Zr, Y, Yb, Mn, Pb, Ba, Zn. Медь ассоциирует с никелем.

Факторный статистический анализ показывает (таблица 2), что накопление элементов Zn (0,95), Zr (0,91), Ti (0,89), Y (0,85), Yb (0,85), Mn (0,83), шло параллельно, и за это отвечал один процесс (F_1 – 47%), не связанный с накоплением Cu (0,86), Ni (0,74) (F_2 – 20%). Третьим фактором можно пренебречь из-за его низкого веса.

Первый фактор, обусловлен высокой корреляционной связью Zr, Ti, Y, Yb. Можно предположить, что он связан с привносом в торфяник терригенного (обломочного и глинистого) материала с кор выветривания на древней поверхности турнейской карбонатной толщи. Обогащение данными элементами могло происходить при сносе устойчивых к выветриванию аллотигенных минералов титана (рутил, ильменит) и циркония (циркон). Второй фактор может быть интерпретирован как действие сульфидного диагенеза в осадке, вызванного разложением органики в анаэробной среде и развитием процессов бактериальной сульфатредукции (Япаскерт, 2008; Бахтин, 2007). С этим процессом связана концентрация Cu и Ni, которые обнаруживаются в пиритовых включениях.

Таблица 1

Содержание РЭ в углях Республики Татарстан (г/т)

Объект	P	Ti	Zr	Y	Yb	Mn	Cu	Pb	Ba	Ni	Mo	Zn
Сунчелевская залежь (визе)	215	762	139	16	2	18	7,4	5	7,2	12,5	1,4	41
Юж.Нурлатская залежь (визе)	59,8	2125	102	17	2	23	18	8	28	15,1	5,1	29
Среднее РТ (визейские угли)	238	1648	245	21	3	58	18	13	59	27,1	5,3	52
Среднее для камен. углей мира	200	500	41	6	1	95	19	25	130	16	3	22
Среднее РТ (казанские угли)	770	1661	113	23	4	451	39	42	466	92,9	32	56
Среднее для бурых углей мира	130	500	30	7	1	100	7,5	3	120	8	2,4	18

Таблица 2

Таблица факторных нагрузок (варимикс исходных данных)

	P	Ti	Zr	Y	Yb	Mn	Cu	Pb	Ba	Ni	Mo	Zn	Дисп	Вес
F₁	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,1	0,8	0,6	0,1	-0,1	0,9	6,7	0,47
F₂	0,1	0,1	0,0	0,3	0,4	0,0	0,9	-0,1	0,3	0,7	0,0	0,2	2,8	0,20
F₃	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,2	-0,1	-0,1	0,1	-0,4	-0,9	0,0	1,2	0,08

Таким образом, рассмотренные химические элементы по характеру распределения отчетливо подразделяются на две группы: 1) Ti, Zr, Y, Yb; и 2) Cu, Ni, каждая из которых характеризует определенный осадочно-геохимический процесс. С позиций геохимической классификации Zr, Ti, Y, Yb являются типичными элементами-гидролизатами, а Cu и Ni относятся к сульффилам и сидерофилам, соответственно. Концентрация элементов-сульффилов в визейских углях превышает мировой угольный кларк в 2-5 раз. Установлена положительная корреляция содержания элементов-сульффилов с общей зольностью углей.

Редкоземельные элементы рассматриваются как весьма стабильная группа химических элементов, концентрация которых в осадочных породах носит закономерный характер,

что приводит к их осадочной дифференциации (Копорулин, 2009). Благодаря этому РЗЭ используются для решения ряда геологических проблем, в частности, установления минерального состава питающих областей. В результате ранее проведенных исследований (Хасанов, 2006), установлено обогащение легкой группой РЗЭ и преимущественно приконтактный характер обогащения на границе пластов углей и вмещающих пород. Для дополнительного изучения концентрации редкоземельных элементов проведены анализы образцов углей ранее не изученных визейских залежей угля скв. 20010 (Кукмор), скв. 4021 (Ивинской площади), а также уже изученная Сунчелевская залежь (скв. 2156) 2 образца: уголь и сульфидные включения в угле.

Визейские угли Татарстана характеризуются (Хасанов, 2006) повышенной концентрацией элементов легкой цериевой группы, что характерно при привносе большей части РЗЭ с терригенным материалом. Источником элементов цериевой группы является, видимо, кальцит в составе известняков и доломитов в обрамлении визейских торфяников (угольных залежей). Отношение легких РЗЭ к тяжелым в углях Северо-Татарского свода равно 2,4, Южно-Татарского свода – 7,9. Меньшее значение данного параметра в углях Северо-Татарского свода может быть связано с разным составом питающей провинции. В обрамлении палеоторфяников Северо-Татарского свода выше доля терригенных пород. Латеральные вариации концентраций РЗЭ контролируются также различиями в гидрохимическом режиме подземных вод в разных участках развития угленосных отложений. Повышенные концентрации РЗЭ отмечаются также и в сульфидных включениях углей. Содержание Се в них достигает 252 г/т. При нормировании содержаний РЗЭ в углях по содержаниям в хондритах (Boynnton, 1984), установлено, что распределение РЗЭ в углях визе носит нормальный характер, а также имеет место отрицательная аномалия европия (рис. 1). Вынос Eu происходил в экзогенных окислительных средах и связан с переменным валентным состоянием данного элемента.

Отношение легких РЗЭ к тяжелым в сульфидных включениях близко по значению к аналогичному показателю для самих углей (7,9 и 7,8 соответственно). Несмотря, на большую разницу в содержаниях химических элементов, такое отношение является показателем, указывающим на существование определенного геохимического фона, ответственного за концентрацию легких и тяжелых редкоземельных элементов.

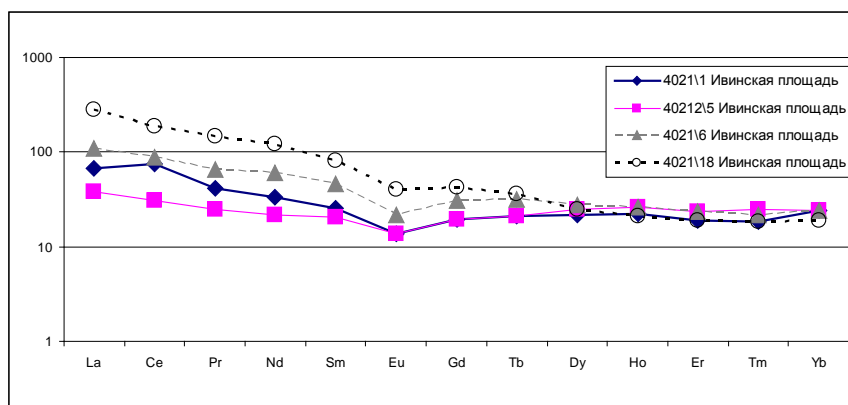


Рис.1. График распределения РЗЭ в образцах углей визе Ивинской залежи (ЮТС) нормированный по хондриту

Визейские угли содержат участками аномальные содержания РЗЭ. В золе углей зафиксированы суммарные значения лантаноидов 423,4 г/т при зольности 17,2% (Сунчелевская залежь, южная часть Татарстана) и 489 г/т при зольности 17,1% (Красноярская залежь, северо-восток Татарстана). При этом наблюдается ярко выраженная тенденция к возрастанию концентраций РЗЭ в прикровельной и приподожвенной частях угольных пластов. В целом в визейских углях Татарстана отмечается увеличение суммарного содержания РЗЭ с ростом зольности. Однако прямой зависимости нет. Коэффициент корреляции с зольностью варьирует в широких пределах – от (-0,3) до (0,9), из чего можно предполагать сорбцию части РЗЭ

ОВ углей. По результатам исследований (Середин, 2004) до половины содержаний РЗЭ может быть сконцентрировано в гуминовом веществе. С этим утверждением согласуется своеобразное поведение эрбия, содержание которого сильно варьирует в различных пластах с тенденцией к накоплению в их центральных частях. Распределение эрбия резко контрастирует с поведением легких лантаноидов, концентрации которых увеличиваются при приближении к кровле или подошве пласта. О поведении эрбия в углях мало известно, однако, учитывая отрицательные корреляционные связи его содержания с зольностью и фосфором можно предположить, что этот элемент связан с органической частью угля и его накопление, возможно, имеет биогенную природу.

В визейских углях Татарстана отмечается отрицательная аномалия европия. Известно (Сиротин, 2010), что европий наряду с церием (Шатров, 2009) среди РЗЭ обладают наиболее высокой способностью к миграции в окислительной среде, за счет переменного валентного состояния в зоне гипергенеза. Именно высокой миграционной способностью объясняются частые отрицательные аномалии европия в осадочных горных породах. Благодаря способности европия существовать в двух степенях окисления он становится очень подвижен в экзогенных условиях (Шатров, Сиротин, Войцеховский, 2002). Причина аномального для ряда редкоземельных элементов поведения европия заключается в разнице ионных радиусов двух- и трехвалентного Eu.

Угли казанского возраста. Угли казанского возраста относятся к паралическому типу. Они отличаются от визейских специфическими условиями торфообразования и характером минерального питания торфяных болот. Существенное влияние на состав неорганического вещества в углях оказывали вмещающие торфяники терригенные отложения казанского возраста, переходящие к востоку в красноцветные, и подстилающие их красноцветные отложения уфимского яруса. Характерной особенностью вмещающих торфяники отложений является кора выветривания, сформированная в аридных условиях с активными процессами окисления и выноса вещества. По своей сути кора выветривания служила промежуточным коллектором минерального вещества, агентами переноса которого служили в основном метеорные и пластовые воды. Терригенные отложения перми на рассматриваемой территории сложены продуктами разрушения Уральских гор и в большом количестве содержат обломки магматогенных минералов и пород. Уфимская красноцветная формация достаточно однородна в минералогическом отношении. В красноцветных глинах преобладают минералы группы смектита с подчиненным количеством гидрослюдистой составляющей, хлорита и гидрооксидов железа. В тяжелой фракции песчаников встречаются зерна цоизита, эпидота, апатита, граната, циркона, биотита, мусковита, роговой обманки и рудных минералов. Состав цемента глинистый с гидрооксидами железа, в котором основная доля принадлежит гематиту. Углевмещающие отложения, залегающие в основании биармийского отдела (казанский ярус) сложены песчаниками, глинами, алевролитами, реже карбонатными породами и углями. Их минеральный состав близок к породам красноцветной формации, благодаря содержанию некоторого количества органического вещества, они имеют сероватый цвет. Основным минералом глин является монтмориллонит, минералы из группы гидрослюд, смектит, хлорит и каолинит, встречаются также включения пирита.

В результате проведенных исследований были установлены повышенные концентрации ряда элементов-сульфофилов, выделена геохимическая связь с рудной минерализацией меди стратиформного типа, локализованной на территории, примыкающей к области распространения казанских углей. Для геохимической характеристики бурых углей казанского возраста была применена вышеописанная методика анализа. Средние концентрации РЭ по казанским углям и средние мировые концентрации РЭ в бурых углях (Юдович, 2002) приведены в таблице 1. В результате статистического анализа выделена группа РЭ, распределение которых характеризует специфику и основные закономерности геохимии пермских углей - Р, Ti, Zr, Y, Yb, Mn, Cu, Pb, Ba, Ni, Mo. Концентрации РЭ в бурых углях казанского возраста превышают средние мировые содержания тех же элементов в бурых углях. В силу этого все рассмотренные РЭ характеризуются высокими значениями коэффициента обогащения (отношение среднего содержания элемента в рассматриваемых углях и мировых). Его значения

распределяются следующим образом: Pb – 16,7, Mo – 13,3, Ni – 11,6, P – 5,9, Cu – 5,2, Yb – 4,6, Mn – 4,5, Ba – 3,9, Zr – 3,8, Ti – 3,3, Y – 3,3. Перечисленные элементы являются постоянными компонентами магматических пород. По всей видимости, их высокие концентрации связаны со специфическими условиями минерального питания торфяников в казанского века, которые формировались в обстановке бассейна форланда. Минеральное питание палеоторфяников происходило в условиях интенсивного сноса на равнину обломочного материала с разрушающегося Урала.

С целью выяснения геохимических и генетических особенностей углей казанского возраста нами был проведен факторный статистический анализ концентраций РЭ. При статистической обработке данных была построена матрица корреляционных отношений РЭ. Можно выделить ряд химических элементов, обладающих похожим поведением: 1) Ti, Zr, Cu, Pb, Ni, Yb, Y, Mn, Ba, Mo. Эта группа представлена смешением типичных аллотигенно-обломочных компонентов, связанных с континентальным сносом, и в свою очередь разбивается на несколько ассоциаций элементов с высокими корреляционными связями между собой; 2) P. Фосфор не проявляет значимых связей с другими элементами. В целом его происхождение, видимо, носит гетерогенный характер и связано как с накоплением в органическом веществе, так и привносом в составе обломочного компонента (апатит).

Статистический анализ показывает наличие 4 факторов, ответственных за распределение РЭ в казанских углях (таблица 3).

F₁ на 27% определяет распределение РЭ и характеризуется высокими значениями Mo (0,86), Mn (0,81), Ti (0,71), а также значимой связью с Ni, Yb, Ba. Можно предположить, что **F₄** представляет собой ассоциацию РЭ, входящих в состав темноцветных минералов мафит, - ультрамафитовой формации магматических и метаморфических комплексов Урала.

F₂ характеризует распределение РЭ в углях также на 27% и представлен Cu (0,9), Pb (0,72) и менее значимой, но надежной связью с Zr и Ni. Данная ассоциация РЭ, очевидно, связана с медной минерализацией, проявленной в пределах узкой полосы северо-западного простирания. Рудная зона образована в переходной окислительно-восстановительной полосе на границе континент – море. В пределах Вятско-Камской меденосной полосы установлена связь с органическим веществом (Япаскurt, 2008; Кринари, 2005), накапливающимся в переходной гумидной зоне, формирующей локальные геохимические восстановительные барьеры.

Таблица 3

Таблица факторных нагрузок (варимикс исходных данных)

	P	Ti	Zr	Y	Yb	Mn	Cu	Pb	Ba	Ni	Mo	Дисп	Вес
F₂	0,0	0,4	0,7	0,1	0,3	0,4	0,9	0,7	0,1	0,6	0,2	3,5	0,27
F₃	0,0	-0,1	0,5	0,9	0,7	0,1	0,2	0,2	0,7	0,2	0,2	2,3	0,17
F₄	0,9	0,2	0,2	0,0	0,1	-0,3	0,1	0,5	-0,1	-0,2	0,3	1,4	0,11
F₁	0,0	0,7	0,2	-0,2	0,6	0,8	0,2	0,2	0,5	0,6	0,9	3,6	0,27

F₃ имеет вес 17% и отвечает за накопление Y (0,88), Yb (0,71), Ba (0,74) и Zr. Данный фактор может быть интерпретирован как проявление континентального седиментогенеза. Перечисленные элементы относятся к элементам, образующим труднорастворимые соединения, устойчивые в экзогенных условиях. Можно предположить, что данная ассоциация могла мобилизоваться благодаря процессам выветривания.

F₄ характеризуется концентрацией фосфора и имеет вес 11%. Данный фактор может быть интерпретирован как влияние морской среды на торфяники. Море, периодически затопляющее прибрежную часть суши, где располагались заболоченные водоемы, приносило растворенные в воде соединения (фосфат-ион, сульфат-ион и т.д.), что приводило к обогащению S, P и т.д. Это подтверждается находками в углях фоссилизированных фораминифер и чешуи рыб (см гл 5). Известны корреляционные связи между содержаниями серы в углях и удаленностью древних заболоченных бассейнов от моря. При приближении к морскому бассейну увеличивается концентрация серы в веществе углей.

Распределение РЭ в казанских углях существенно отличается от визейских, что объясняется действием иных седиментогенных факторов. Пермское торфонакопление происходило в паралической обстановке и под сильным влиянием моря. Высокие концентрации Mn могут быть связаны с химическим влиянием морских вод и осаждением в условиях застойной морской среды. Однако, зона углеобразования была ограничена узкой полосой низменных приморских равнин, в обрамлении которых залежали толщи, сложенные терригенными отложениями - продуктами разрушения Урала (пермская моласса) (В.И. Игнатьев). По этой причине минеральное питание казанских торфяников отличалось большим содержанием обломков минералов магматического происхождения. Отметим, что Ва – типичный элемент-гидролизат, считается индикатором континентального седиментогенеза. Его поступление в торфяник могло происходить в составе терригенной взвеси с метеорными водами. Источником бария были минеральные компоненты молассы. Питание казанских торфяников представлено незрелым материалом (в глинистом веществе преобладают смешаннослойные глинистые минералы иллит-монтмориллонитового состава), в этом случае по данным Я.Э. Юдовича (2002) содержание бария будет высоким. Обогащение типичными терригенными компонентами Ti, Zr, очевидно, происходило путем привноса обломочного магматогенного материала в торфяник. В химическом составе золы углей преобладающим компонентом является кремнезем (60,41%) и высока доля оксидов железа (4,68%). Пермские угли характеризуются низкими значениями алюмокремниевого модуля ($Al_2O_3 / SiO_2 = 0,26$), что может указывать на преобладание в бассейне осадконакопления процессов механического выветривания над химическим, характерных для аридного типа литогенеза.

Основная геохимическая особенность казанских углей проявляется в ярко выраженной связи с рудопроявлениями Вятско-Камской меденосной полосы и определяется ассоциацией элементов Ge-Cu-Ag-(Pb) (Хасанов, Гафуров, 1997). Эти элементы относятся к элементам-сульфофилам, которые обладают высокими миграционными свойствами в комплексе с органическими кислотами. Попадая в восстановительную среду торфяника, эта связь разрывается с образованием труднорастворимых сульфидов. Накопление РЭ (в том числе серебра) в угольных пластах может происходить в сульфидных включениях в процессе биогенного сульфидообразования.

Для казанских углей и угольных включений важной характеристикой геохимии РЭ является широкое развитие процессов их окисления, что, во многом, объясняется малой мощностью углистых образований и их нахождением в зоне гипергенеза. Во многих случаях окисление способствует повышению содержания металлов, что обусловлено, прежде всего, образованием вторичных гумусовых кислот. Подобные явления происходят на выходах пластов, в зонах циркуляции кислородсодержащих грунтовых вод (Gaucher, 1999). На это указывает оруденение приконтактных участков пластов.

Изучение комплекса РЗЭ не выявило их значительных концентраций в казанских углях. Установлено, что угли казанского возраста характеризуются преобладанием легких лантаноидов отличаясь от визейских тем, что в составе РЗЭ значительно выше относительная доля тяжелых элементов. Отношение легкой группы РЗЭ к тяжелой для казанских углей равно 3,09. Изменение соотношения в пользу тяжелых РЗЭ относительно визейских углей может быть обусловлено тем, что в составе молассы пермского возраста находится большое количество минералов-носителей тяжелой группы РЗЭ (фемические минералы). В то же время, повышенные содержания легких РЗЭ над тяжелыми, указывают на преобладание в питающих провинциях калийного материала (кварц-полевошпатовые минералы). Характер распределения РЗЭ в казанских углях можно выяснить, используя нормированные значения концентраций. Нормирование по хондриту показывает нормальное распределение редкоземельных элементов в казанских углях, а также слабую отрицательную аномалию европия.

4. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА УГЛЕЙ

Важной составной частью углей является их неорганическое вещество, сложенное минеральными частицами. Минералогия татарстанских углей изучалась традиционными опти-

ко-микроскопическими методами. Для минерального состава углей характерно большое количество минералов пелитовой размерности, что создает определенную сложность для их изучения. Поэтому в настоящей работе преимущественно изучались минеральные частицы пелитовой размерности с выявлением минеральных форм нахождения РЭ.

Минеральный состав неорганического вещества визейских углей. Минеральный состав неорганического вещества визейских углей определяется, прежде всего, составом терригенного вещества. Благодаря развитию аналитических методов исследования вещества, стало возможным изучать ультрадисперсные минеральные фазы непосредственно в веществе угля. По полученным данным минеральное вещество в рассматриваемых углях можно условно разделить на 2 части: сульфидные включения в углях и другие акцессорные минералы в них.

Сульфидные включения в визейских углях. В визейских углях основным сульфидным минералом является пирит. Выделено (рис. 2) 3 генерации пирита (бактериальный, эвгедральный, массивный). Фрамбоиды («малины») пирита, образующиеся за счет жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий (Германов, 1986), состоят из кристаллов размером 0,1 мкм (сотни нм). По результатам электронно-микроскопических исследований установлено, что более крупные кристаллы пирита октаэдрической формы растут по поверхности фрамбоидов. Рост эвгедральных кристаллов происходил после образования фрамбоидов, в результате увеличения концентрации сероводорода в растворе. Фрамбоиды в данном случае можно рассматривать как центры роста эвгедральной генерации. Третья генерация пирита выполняет трещины, пустоты и полости в породе. При высоких увеличениях (до нескольких тысяч раз) отдельные минеральные зерна этой генерации не видны, рельеф остается гладким. Можно полагать, что массивный пирит сложен ультрадисперсными (нано-) частицами, размерность которых затрудняет визуальную диагностику даже под электронным микроскопом. Пирит этой генерации образуется в результате проникновения сквозь угольный пласт железосодержащих подземных вод. По данным микрозондового анализа установлено, что агрегаты массивного пирита содержат минеральные включения состава (Fe, Cr, Co, Mn, Cu) и (Cu, Zn, Ni, Fe).

Помимо пирита в неорганическом веществе визейских углей среди сульфидов встречаются марказит, сфалерит, галенит и патронит $V(S_2)_2$ с примесью железа, меди и мышьяка. Внутриклеточное выделение новообразованных минералов, особенно сульфидов, является довольно типичной минеральной формой. Их характерной особенностью является тонкодисперсный характер минерального вещества. Подобные минеральные выделения, по-видимому, образовались при замещении внутриклеточного легкорастворимого ОБ минеральным. При этом стенки клеток, сложенные наиболее устойчивой массой – кутином, не подвергаются замещению, сохраняя рисунок клеточного вещества.

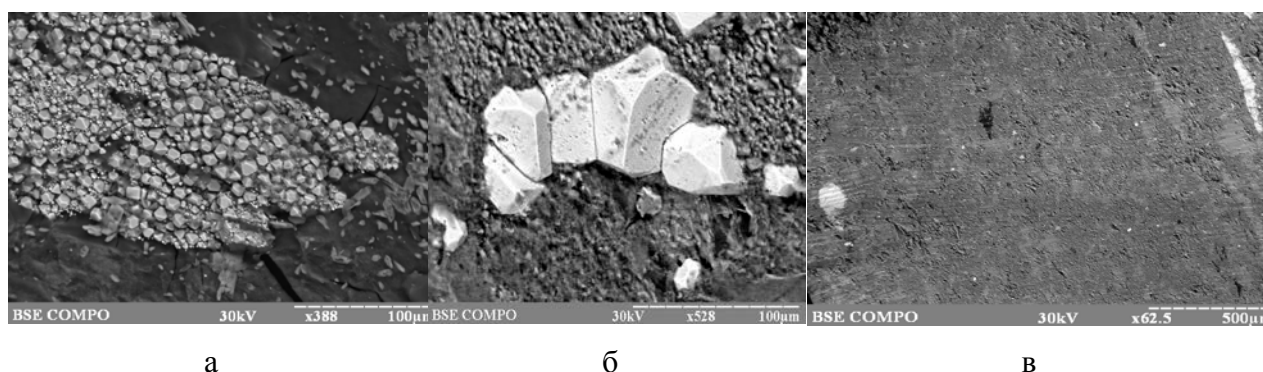


Рис 2. Формы выделения пирита в визейских углях (а - мелкозернистые агрегаты, б - эвгедральные, в - трещинные)

Акцессорные минералы в визейских углях. Среди акцессорных минералов в визейских углях встречаются: рутил, ильменит, циркон, барит, редкоземельные минералы и др. Однообразный набор акцессорных минералов связан, по-видимому, с карбонатным обра-

лением палеоторфяников. Судя по размерности частиц, представленные обломки попадают в алевритовую фракцию (0,05-0,01 мм).

Визейские угли характеризуются высокими концентрациями РЗЭ. Содержание ряда элементов (Ce, La, Pr) составляет иногда первые сотни г/т в пересчете на уголь, что позволяет говорить о редкоземельном оруденении в углях. В связи с этим большое значение приобретает определение минеральных форм нахождения этих элементов в углях.

Результаты электронно-микроскопических исследований визейских углей позволили уточнить сведения о минеральных формах нахождения РЗЭ. Спектры энергодисперсионного анализа зерен, в которых присутствуют редкоземельные элементы (Ce, Nd), неизменно показывают значительную высоту линии Са, что говорит о высокой концентрации элемента в составе данных зерен. Можно полагать, что основные концентрации элементов цериевой группы в углях приурочены к минералам кальция. Полученные результаты позволяют предположить также, что основной формой нахождения РЗЭ в составе углей визейского возраста является аутигенная форма минерала фтор-карбоната - паризита $\text{Ca}(\text{Ce, La})_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$. Более детальная минеральная диагностика затруднена ввиду редкой встречаемости минеральных частиц и их субмикроскопической размерности. Их аутигенный характер четко проявлен на электронных снимках (рис. 3). Приуроченность редкоземельных минералов к инертинитовым участкам связана с высокой проницаемостью последних для фильтрующих торфяник растворов. Прямая связь минералов РЗЭ с инертинитовыми участками углей и характер выполнения клеточного пространства дают основание говорить о вторичном характере данных минеральных выделений.

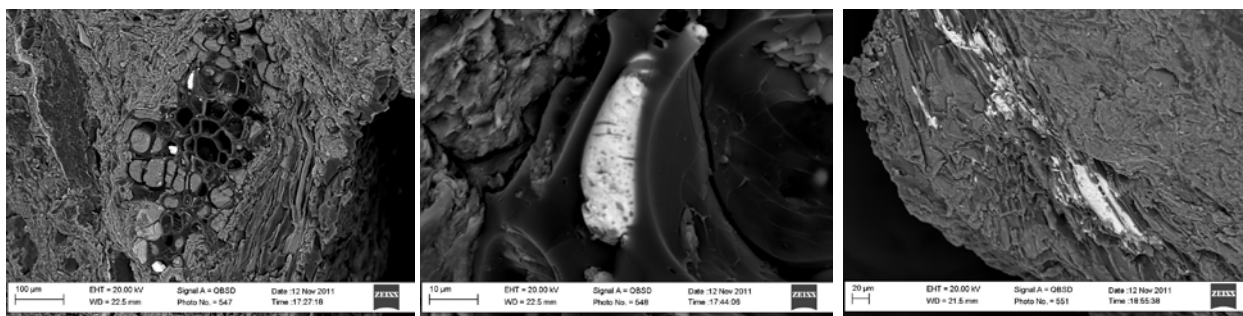


Рис. 3. Выделения минералов РЗЭ в визейских углях (Ивинская площадь, скв. 4021).

Минеральный состав неорганического вещества казанских углей и угольных включений. Неорганическая составляющая углей казанского возраста представлена кварцем, ПШ, кальцитом, альбитом, пиритом, гипсом, а также баритом, галенитом, сфалеритом, цирконом, оксидами титана и железа, крокоитом, хоулиитом и др. В глинистом веществе преобладают смешаннослойные минералы иллит-монтмориллонитового состава.

Сульфидные включения в казанских углях. Важной особенностью неорганического вещества бурых углей казанского возраста является высокая доля сульфида железа – FeS_2 . Наличие большого количества фрамбоидов пирита указывает на высокое содержание в среде торфяника реакционноспособного железа, сульфат-иона и благоприятных условий для жизни сульфатредуцирующих бактерий (наличие питательных веществ и т.д.). Фрамбоиды сложены отдельными (рис. 4), различимыми под электронным микроскопом, кристаллами ~ 0,1-10 мкм. Образование подобных форм пирита относится к седиментогенезу и раннему диагенезу (Белогуб, 2009) и связано с взаимодействием ионов железа с серой, высвобождающейся из сульфат-иона сульфатредуцирующими бактериями, с последующим осаждением в виде нерастворимых сульфидов. Местом локализации бактерий служат органические остатки, продуктами разложения которых они питались, поэтому часто фрамбоиды пирита встречаются в гелифицированных компонентах углей. В результате этого происходит фоссилизация органической ткани. Замещению, как правило, подвергается часть мацерала в инертинитовой части угля (рис. 5).

Миграция элементов-сульфофилов может происходить в составе металлоорганических комплексов, гуминовых и фульвокислот. В результате попадания растворов в кислую среду торфяника, связь металла с органическим веществом распадается, с образованием сульфидов, что может происходить на стадии диагенеза. Так могли образоваться значительные скопления элементов-сульфофилов в пермских углях. Типичным примером является бактериальная редукция сульфатов, при которой бактерии выступают в качестве фактора концентрации металлов в осадке.

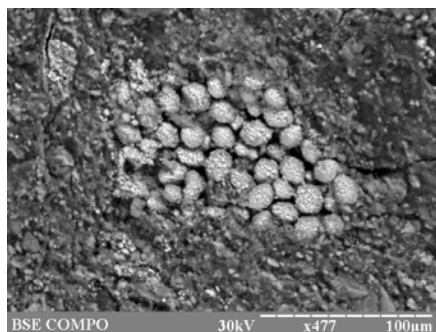


Рис. 4. Бактериальные формы выделения пирита (с.Лубяны на Вятке)

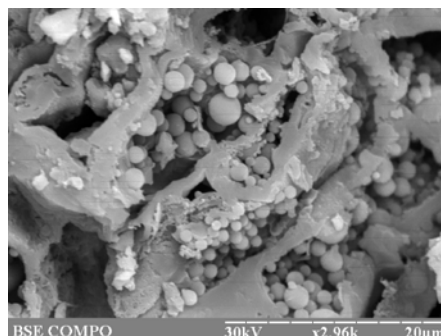


Рис. 5. Замещение пиритом (фоссилизация) фюзена (с.Лубяны на Вятке)

Акцессорные минералы в казанских углях. По результатам электронно-микроскопического изучения пермских углей, основными акцессорными минералами являются: рутил, ильменит, барит, циркон, крокоит (PbCrO_4) и др. Важной особенностью, определившей состав неорганического вещества пермских углей, является с одной стороны минеральный состав петрографического обрамления палеоторфяников, а с другой – специфический химический режим подземных вод окружающих пород. Вмещающими породами служат верхнепермские красноцветы, представляющие собой континентальную молассу Урала. Для красноцветных аридных формаций характерна мощная мобилизация вещества, в том числе металлов, осаждение и концентрация которых происходит на участках резкой смены физико-химических параметров растворов. Высокая доля фемических минералов в составе молассы, по-видимому, стало одной из причин более высокого содержания пирита в казанских углях. Преобладание фрамбоидальных форм пирита может быть обусловлено интенсивной переработкой органической массы бактериями на ранних стадиях углеобразования при незначительной мощности перекрывающего слоя, что создавало условия, близкие к аэробным. На это указывают малые мощности угольных пластов. Трещинная минерализация для казанских углей не характерна, вероятно, из-за незначительной зрелости углей (бурые угли) и малых глубин залегания угольных пластов. Вторичная минерализация казанских углей представлена сульфатами, что обусловлено близостью пород красноцветной формации, с характерными для них сульфатными подземными водами.

Минералообразование в угольных включениях казанских отложений. Во вмещающих породах угленосных бассейнов часто встречаются ископаемые растительные остатки, которые принято называть угольными включениями (Юдович, 1972). Фоссилизированные остатки растительного вещества, в том числе и оруденелые, встречаются в казанских отложениях. Их исследование с применением методов ЯКР и рентгеновской дифрактометрии позволило уточнить способы минерализации древесных фрагментов. Образование ультрадисперсных фаз сульфидов происходит в результате биогенной сульфатредукции в порах растительной ткани и оказавшись законсервированной внутри окисленных зон, сохраняется в ультрадисперсном состоянии в виде нестехиометрических фаз халькозин-дигенитового ряда. В дальнейшем, на стадиях эпигенеза и гипергенеза, под воздействием грунтовых вод происходит разложение

сульфидных минералов и преобразование их в оксидные (куприт, тенорит) и карбонатные (малахит, азурит) формы.

Проведенные исследования показывают, что характерные особенности минерального и химического состава неорганического вещества углей визейского и казанского веков обусловлены существенно различающимися условиями их образования и постседиментационных изменений.

5. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕЙ ТАТАРСТАНА

Минералого-геохимические особенности углей как индикатор условий древнего осадконакопления. Вещественный состав углей является чувствительным индикатором условий древнего осадконакопления. К основным факторам, влияющим на состав неорганического вещества углей, относятся: петрографический состав питающей провинции, геодинамические и климатические условия литогенеза, фациальные условия торфонакопления, а также стадия метаморфизма ОВ (Холодов, 2006; Фандюшкин, 2006). Исходя из особенностей минерального и химического состава углей Татарстана можно сделать ряд выводов относительно условий литогенеза.

Угли визейского возраста. Для них характерны повышенные концентрации ряда элементов (Zr, Ti, P3Э), которые относятся к типичным элементам-гидролизатам. Их накопление в углях происходит в результате привноса совместно с устойчивыми терригенными минералами. В результате подобного «минерального питания» палеоторфяников в неорганическом веществе визейских углей преобладают кварц и каолинит. Визейские угли формировались в прибрежно-морских условиях. При этом палеоторфяники формировались в углублениях (эрозионной и карстовой природы) на поверхности турнейской карбонатной толщи, которая являлась основной питающей провинцией угленосных формаций. В результате скудного «минерального питания» визейские угли обладают невысокой зольностью (15-26 %), а в минеральном веществе содержится небольшое количество акцессорных минералов.

Угли казанского возраста. В них установлены повышенные концентрации Pb, Mo, Ni, P, Cu, Zn, Yb, Mn, Ba, Zr, Ti, Y. Широкий набор рассеянных элементов, а также значительное превышение средних (фоновых) концентраций некоторых элементов (особенно Pb, Mo, Ni) обусловлено минеральным и химическим составом питающей провинции, которой служила пермская гипсоносная красноцветная толща, представляющая собой молассовый комплекс Урала, с его богатой металлогенией. Минеральное вещество казанских углей хотя и характеризуется разнообразием, однако в нем следует выделить повышенную концентрацию сульфидных минералов (преимущественно пирита).

Фаунистические находки в углях и их генетическое значение. Фаунистические остатки в составе углей могут дать важную информацию не только о времени образования осадка, но и об условиях его накопления. В углях обнаружены раковины миллиолид с фоссилизированными псевдоподиями. На рассматриваемой территории это первый случай, когда у фораминифер в ненарушенном состоянии сохраняются псевдоподии или ложноножки (рис. 6). Их высокая степень сохранности свидетельствует о чрезвычайной скоротечности процесса минерализации. Средой обитания фораминифер являются моря и океаны.

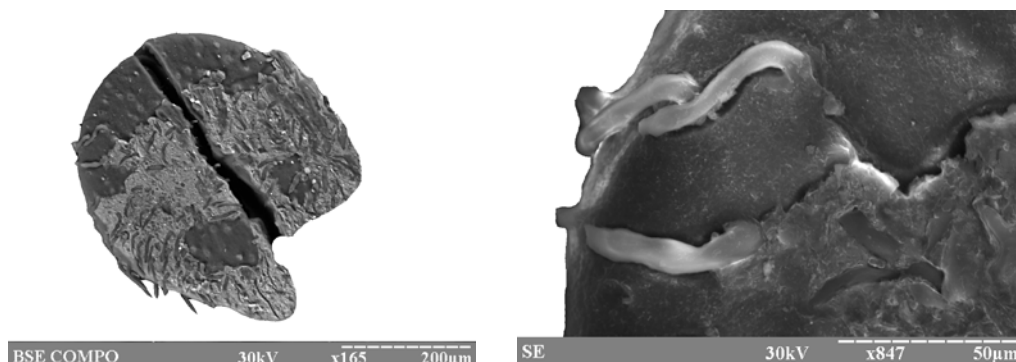


Рис. 6. Раковина фораминифер в казанских углях (Голюшурма). *Cornuspira burovi* Suchov, Chasanov, sp. nov

Факт нахождения их остатков в углях (древних торфяниках) позволяет предположить, что они были занесены в болотную среду в результате кратковременного затопления торфяника морской водой. Высокая степень сохранности остатков указывает на то, что в этот период организмы были, по всей видимости, живы. Фоссилизация произошла настолько быстро, что процессам биологического разрушения не были подвержены ложноножки, состоящие из цитоплазматических выростов.

Кроме того, в образце Голюшурминского углепроявления обнаружены реликты органического вещества, представленные чешуей рыб. Чешуйки характеризуются хорошей сохранностью, видны годовичные кольца роста (рис. 7). Изучение органических реликтов под электронным микроскопом показало, что участками по чешуйкам развивается пиритизация, проявленная в форме фрамбоидов бактериального происхождения. Химический анализ вещества чешуек показал, что они в основном состоят из апатита.



Рис. 7. Снимки реликтов рыбьей чешуи. Ув. x5. Соответствующий спектр.

В пермских углях обнаружены также ганоидный и циклоидный типы чешуи. Ганоидный тип встречается преимущественно у ископаемых рыб. Чешуйки имеют ромбическую форму, тесно сочленяются одна с другой, так что тело оказывается заключенным в панцирь. Среди современных рыб их имеют панцирные щуки и многоперы, относящиеся преимущественно к пресноводным видам, однако имеются и солоноватоводные представители. Постепенно видоизменяясь, чешуи теряли в своем составе ганоин. У современных костистых рыб его уже нет, а чешуйки состоят из костных пластинок (костная чешуя). Одна из разновидностей костистых чешуек является циклоидная форма. Находка реликтов ископаемой чешуи древних рыб в составе бурых углей казанского века может подтверждать периодическое затопление торфяника морской водой, и указывает на связь палеоторфяника с крупной рекой.

Экологическое значение рассеянных элементов и их минералов. Согласно Методическим рекомендациям по комплексному изучению месторождений и подсчету запасов попутных полезных ископаемых и компонентов различного рода примеси (изоморфные, меха-

нические, микровключения собственных минералов и др.), а также органические, металлические или металлоорганические соединения в углях и углистых породах, составляют так называемые рассеянные элементы. Полученные данные о повышенных содержаниях некоторых ценных рассеянных элементов могут повысить рентабельность добычи углей в связи с возможностью их комплексного использования.

К вредным РЭ относятся (Юдович, 2002) технологически вредные (S, P, Cl, F, As), токсичные (Hg, As, Be, Sc, Pb, V, Ni, Cr, Mn и др.). К ценным РЭ относятся технологически полезные (Mo, Co, Sn, Zn) и ценные металлы (РЗЭ, Ge, Ga, U, Mo, Sc, Zn, Se, Au, Ag, платиноиды, W, В и др.). В визейских углях в качестве технологически вредных примесей следует отметить, прежде всего, высокое содержание S (1,49 - 10,22%). К числу токсичных относятся Sc - 14 г/т (среднее мировое содержание 2 г/т), Ni - 27,1 (16), Cr - 45,5 (16) г/т. Технологически полезными РЭ являются Mo - 5,4 (3,0), Co - 15,9 (5,2), Sn - 2,9 (1,0), Zn - 52 (22) г/т. Устойчиво высокие содержания демонстрируют РЗЭ в приконтактных участках угольных пластов.

Для пермских углей основным способом применения (в связи с высокой зольностью), считается сельскохозяйственное. При использовании неглубокозалегающих пермских углей в качестве удобрений большое значение имеет также оценка содержаний потенциально токсичных элементов. Для пермских углей характерны более высокие значения концентраций сопутствующих РЭ, а также более пестрый минеральный состав относительно визейских углей. Среди технологически вредных РЭ следует выделить повышенные содержания S (до 4%), фосфор 624,8 (120 г/т). Среди токсичных элементов-примесей в казанских углях можно выделить Sc - 6,6 (2,0), Pb - 18,6 (2,5), V - 61,0 (23,0), Ni - 68,9 (8,0), Cr - 39,4 (12,0), Mn - 293,7 (100) г/т, к технологически полезным относятся Mo - 14,1 (2,4), Co - 12,5 (3,4), Sn - 1,4 (1,0), Zn - 56,1 (18,0) г/т. Из ценных металлов – Ge - 11,3 (1,5), Ga - 9,5 (7,0), Sc - 6,6 (2,0), Ag - 1,1 (0,3) г/т.

В целом, следует отметить, что содержания рассеянных элементов в углях Татарстана не характеризуется выдержанностью и постоянством.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что органическое вещество, захороненное в минеральном осадке, на пути к химическому равновесию с вмещающей средой проходит ряд преобразований. Продукты этого перехода (сероводород, углекислый газ, органические гумусовые и фульвокислоты и т.д.) существенно влияют на свойства металлов, растворенных в водной среде осадка. С этой точки зрения органическое вещество представляет собой фильтр, накапливающий РЭ. Большое значение имеют также внешние факторы привноса металлов в осадок, например, литологический состав породных комплексов в обрамлении палеоторфяников.

Основные выводы по работе сводятся к следующему:

1. Для визейских угленосных формаций характерна низкая зольность; в составе минерального вещества преобладают устойчивые в экзогенных условиях акцессорные минералы: магнетит, рутил, ильменит, циркон и др. Находки аутигенной формы галита в визейских углях Ивинской площади указывают на хлоридный состав подземных вод.

2. Присутствующие сульфиды отражают стадийность формирования угольного пласта и изменение химического состава вод торфяника. В сингенезе и раннем диагенезе в результате бактериальной сульфатредукции среди растительной массы торфяников происходило массовое образование ультрадисперсных сульфидных фаз в виде фрамбоидов. Рост эвгедральных кристаллов происходил после образования фрамбоидов, в результате увеличения концентрации сероводорода в растворе. Эпигенетический массивный пирит, также сложенный ультрадисперсными (нано-) частицами, образовался в результате проникновения сквозь угольный пласт железосодержащих подземных вод и характеризуется большим количеством примесей.

3. Геохимические особенности рассеянных элементов в составе углей визе связаны с труднорастворимыми элементами-гидролизатами (Ti, Zr, РЗЭ и др.), повышенный при-

внос которых обязан питанию торфяников зрелым терригенным материалом, формирующимся в корях выветривания на древней поверхности карбонатных пород турне в обрамлении торфяников.

4. Визейские и казанские угли характеризуются различными способами накопления РЗЭ. Обогащение визейских углей редкоземельными элементами происходило в диагенезе в результате просачивания подземных вод в угольный пласт из окружающих пород, на что указывает приуроченность ультрадисперсных минеральных фаз РЗЭ к пустотным пространствам в органическом веществе углей, в том числе и реликтовым структурам растительной ткани. Накопление РЗЭ в казанских углях происходило преимущественно за счет терригенного сноса в период торфяной седиментации.

5. Для угленосных формаций казанского возраста очевидна геохимическая связь с верхнепермскими красноцветами. В минеральном веществе углей часто встречаются аутигенные формы гипса и галита - типичных минералов красноцветной формации.

6. Рассеянные элементы в казанских углях представлены элементами-халькофилами и сидерофилами (Pb, Mo, Ni, Cu и др.), которые мобилизовались в окислительных условиях подземных вод аридной красноцветной формации, представляющей собой продукты разрушения Уральских гор.

7. В минеральном веществе казанских углей доминирует сульфидная форма металлов (галенит, сфалерит, халькозин и др.), что связано с восстановительными условиями среды торфяников, выступающих в качестве локальных геохимических барьеров, а также аккумуляцией элементов-халькофилов в форме труднорастворимых и устойчивых в новых условиях среды сульфидов.

8. Торфяная седиментация в казанское время отличалась неустойчивостью. Она протекала в условиях заболоченных низменных равнин под большим влиянием морского бассейна, обусловленного частыми эвстатическими колебаниями. В веществе углей встречаются чешуя рыб и раковины фораминифер с высокой степенью сохранности, что указывает на кратковременное проникновение морских вод в торфяник.

Основные работы по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Хасанов, Р.Р. Механизмы замещения сульфидами меди растительных остатков в пермских отложениях Вятско-Камской меденосной полосы / Р.Р. Хасанов, Р.Р. Гайнов, Е.С. Варламова, **А.Ф. Исламов** // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2009. – Т.151, кн. 4. – С. 162-169.

2. Хасанов, Р.Р. Минералогия неорганического вещества ископаемых углей Волго-Уральского региона / Р.Р. Хасанов, **А.Ф. Исламов** // Разведка и охрана недр. – 2010. – №12. – С. 57-61.

3. Хасанов, Р.Р. Редкоземельные элементы в визейских угольных пластах Волго-Уральского региона / Р.Р. Хасанов, Ш.З. Гафуров, **А.Ф. Исламов** // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2010. – Т.152, кн. 4. – С. 116-122.

Публикации в материалах конференций

4. **Исламов, А.Ф.** Минералогия редких элементов в визейских углях Волго-Уральского региона / А.Ф. Исламов // Материалы Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. – С. 170-171.

5. **Исламов, А.Ф.** Геохимия и перспективы рудоносности визейской угленосной формации Татарстана / А.Ф. Исламов // Материалы Российской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Планета Земля: актуальные вопросы геологии глазами молодых ученых и студентов». Т. 3. – М.: МГУ, 2009. – С. 15-20.

6. **Исламов, А.Ф.** Минералогия неорганического вещества верхнепермских углей Волго-Уральского региона / А.Ф. Исламов, Р.Р. Хасанов // Материалы второй Всероссийской научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения Н.А. Головкинского «Верхний палеозой России: стратиграфия и фациальный анализ». – Казань: КГУ, 2009. – С. 244-246.

7. Хасанов, Р.Р. Редкие элементы в визейских угольных пластах Волго-Уральского региона / Р.Р. Хасанов, **А.Ф. Исламов** // Материалы XV Геологического съезда Республики Коми «Геология и Минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России». Т.3. – Сыктывкар: Геопринт, 2009. – С. 263-265.

8. **Исламов, А.Ф.** Геохимические особенности визейских углей Татарстана в связи с возможностью выявления скрытых форм оруденения / А.Ф. Исламов // Материалы XV Научной молодежной школы «Металлогения древних и современных океанов. Модели рудообразования и оценка месторождений». – Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. – С. 309-312.

9. **Исламов, А.Ф.** Исследования тонкодисперсного неорганического вещества визейских углей камского бассейна методом композиционного контраста / А.Ф. Исламов, Е.В. Нуждин, Р.Р. Хасанов, А.А. Галеев // Материалы Международного минералогического семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир». – Сыктывкар: Геопринт, 2009. – С. 107-108.

10. Хасанов, Р.Р. Механизмы формирования сульфидов меди в гидрогенных осадочных рудах Вятско-Камской меденосной полосы / Р.Р. Хасанов, **А.Ф. Исламов** и др. // Материалы Международного минералогического семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир». – Сыктывкар: Геопринт, 2009. – С. 257-259.

11. **Исламов, А.Ф.** Вещественный состав углей как индикатор условий визейского углеобразования в карбонатных врезках на территории Татарстана / А.Ф. Исламов, А.Г. Нуриев // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIV международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Том I. – Томск: ТПУ, 2010. – С. 103-104.

12. **Исламов, А.Ф.** Минералого-геохимические особенности пермских углей Волго-Уральского региона / А.Ф. Исламов, Р.Р. Гайфуллина, Е.В. Нуждин // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIV международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Том I. – Томск: ТПУ, 2010. – С. 101-102.

13. Хасанов, Р.Р. Минералогия ископаемых углей Волго-Уральского региона / Р.Р. Хасанов, **А.Ф. Исламов** // Тезисы докладов XII Всероссийского угольного совещания «Инновационные направления изучения, оценки и эффективного использования минерально-сырьевой базы твердых горючих ископаемых». – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2010. – С. 132-135.

14. **Исламов, А.Ф.** Минеральный состав неорганического вещества ископаемых углей как индикатор условий древнего осадконакопления на территории Волго-Уральского региона / А.Ф. Исламов // Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Миасс: УрО РАН, 2010. – С. 183-184.

15. **Исламов, А.Ф.** Ультрадисперсные минеральные фазы в ископаемых углях Волго-Уральского региона / А.Ф. Исламов // Геология в развивающемся мире: Материалы I Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с элементами молодежной научной школы. Т.1. – Пермь: ПГУ, 2010. – С. 56-59.

16. Хасанов, Р.Р. Минералогия тонкодисперсного неорганического вещества ископаемых углей Волго-Уральского региона / Р.Р. Хасанов, **А.Ф. Исламов**, Р.Р. Гайфуллина // Материалы 8 Уральского литологического совещания «Актуальные вопросы литологии». – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. – С. 374-376.

17. Хасанов, Р.Р. Особенности концентрации и нахождения редкоземельных элементов в визейских углях Волго-Уральского региона / Р.Р. Хасанов, **А.Ф. Исламов** // Минеральные индикаторы литогенеза: Материалы Российского совещания с международным участием. – Сыктывкар: Геопринт, 2011. – С. 319-320.

18. Хасанов, Р.Р. Реконструкция условий визейского торфонакопления на территории Волго-Уральского региона на основе распределения редкоземельных элементов / Р.Р. Хасанов, **А.Ф. Исламов**, Ш.З. Гафуров // Концептуальные проблемы литологических исследований в России: материалы 6-го Всероссийского литологического совещания. Том II. – Казань: КФУ, 2011. – С. 399 - 403.